Für den Austausch nur in beschränkter Anzahl vorhanden

Das EPR-Spektrum des einfach negativen Chrysen-Ions

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von

Martin Plato

aus Berlin

1 9 6 6

1. Referent: Professor Dr. R. Honerjäger

2. Referent: Professor Dr. S. Wilking

Tag der mündlichen Prüfung: 1. 7. 1966

Tag der Promotion: 15. Apr. 1967

1967

UNIV. LEIDEN BIBL.

Das EPR-Spektrum des einfach negativen Chrysen-Ions *

M. Plato **

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin und AEG-Forschungsinstitut Berlin

(Z. Naturforschg. 22 a, 119—129 [1967]; eingegangen am 19. Oktober 1966)

It was the intention of this work to study various molecular orbital approximations (Hückel, McLachlan and Amos–Snyder) in the case of the chrysene radical anion with the aid of EPR methods. This molecule is well-suited for such a test because of its low symmetry and strong spin density variation. The six different hfs splitting constants could be determined by means of computer analysis. The experimental results are best described by McLachlan's method. Nearly the same agreement is obtained by the Amos–Snyder method including full annihilation of the spin quartet component in the unrestricted wave function. Both SCF methods predict a negative spin density at the same particular position.

In organischen Radikalen mit konjugierten Doppelbindungen ist das ungepaarte Elektron weitgehend delokalisiert. Atomkerne mit einem nichtverschwindenden magnetischen Moment, die sich im Bereich der Bahn dieses Elektrons befinden, rufen eine Hyperfeinstruktur (Hfs) der Elektronenspin-Resonanz (EPR)-Spektren hervor, deren Analyse zur Kenntnis der Dichteverteilung des ungepaarten Elektrons führt. Die Kerne lassen sich somit als Meßsonden für lokale Eigenschaften von Elektronen-Wellenfunktionen heranziehen.

Chrysen gehört zur Molekülklasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe; seine Strukturformel ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Analyse des Protonen-Hfs-Spektrums des einfach negativen Chrysen-Ions erschien aus folgenden Gründen wünschenswert:

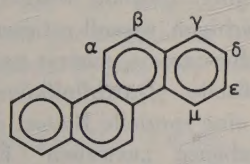

Abb. 1. Strukturformel des Chrysen-Moleküls.

1. Die Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe zeichnet sich dadurch aus, daß man brauchbare Näherungslösungen für die Wellenfunktion eines ungepaarten Elektrons erhält, ohne eine Vielzahl von Anpassungsparametern einführen zu müssen. Bei den *unsubstituierten* Kohlenwasserstoffen ist es darüberhinaus leicht möglich, experimentelle Bedingungen herzustellen, unter denen die Radikal-Ionen in der Meßlösung stabil solvatisiert vorliegen und keine meßbaren Umgebungseinflüsse zeigen [1]. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, verschiedene quantenmechanische Näherungsverfahren zur Berechnung komplizierter Moleküle zu prüfen.

2. Nach bereits vorliegenden Hückelschen Molekülbahn-Werten für Chrysen [2] werden stark variierende Spindichten zwischen 2 benachbarten Kohlenstoffatomen vorausgesagt. Erfahrungsgemäß führt eine starke Spindichte-Variation zu erheblichen Abweichungen zwischen experimentellen und Hückelschen Spindichten. Es liegt nahe, diese Abweichungen auf die Vernachlässigung der π-Elektronen-Wechselwirkung in der Hückelschen Theorie zurückzuführen. Somit ist das Chrysen-Ion geeignet, die Güte verschiedener Näherungsschritte in der expliziten Berücksichtigung der π-Elektronen-Wechselwirkung zu untersuchen.

3. Wegen der niedrigen Symmetrie des Chrysen-Moleküls treten die 12 Wasserstoffatome nur paarweise äquivalent auf. Damit sind sechs verschiedene Aufspaltungskonstanten und $3^6 = 729$ Einzellinien zu erwarten. Eine vollständige Auflösung dieser Linien ist wegen der auf etwa 30 Oe beschränkten Breite der Spektren aromatischer Radikale auch nicht annähernd erreichbar. Es sollte festgestellt werden, wie genau sich unter diesen Bedingungen Hfs-Aufspaltungskonstanten mit Hilfe eines Spektrensimulierungs-Verfahrens bestimmen lassen. Insbesondere sollte die Leistungsfähigkeit eines Rechenprogramms zur automatischen Anpassung an experimentelle Spektren geprüft werden, das die bisher bekannten Simulierungsprogramme erweitert.

* D 188 (gekürzt)

** Jetzt AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt (M)-Niederrad, Goldsteinstr. 235.

[1] K. H. J. Buschow, J. Dieleman u. G. J. Hoijtink, J. Chem. Phys. **42**, 1993 [1965].

[2] A. Streitwieser, jr., Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations, Pergamon Press, Oxford 1965.

Bisher liegen zwei EPR-Untersuchungen über das einfach negative Chrysen-Ion vor[3]: PASTOR und TURKEVICH[5] beobachteten eine einzige breite Linie, die sich aus Empfindlichkeitsgründen nicht weiter auflösen ließ. Ein Hfs-Spektrum des Chrysen-Anions wurde erstmalig von BRUNNER und DÖRR[6] veröffentlicht. Es ist in etwa 60 Linien ausgelöst. Die angegebenen Aufspaltungskonstanten weichen jedoch bis zu einem Faktor 3 von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ab. Diese Abweichung kann nicht durch die Verschiedenheit der jeweils verwendeten Lösungsmittel [Ammoniak bzw. Dimethylformamid (DMF)] oder Gegenionen [Na^+ bzw. Tetrapropylammonium (TPA^+)] erklärt werden, da bei den unsubstituierten Aromaten die hierdurch bedingten Änderungen von Hfs-Konstanten innerhalb weniger Prozente liegen[7, 8]. Ein Vergleich der von BRUNNER und DÖRR[6] ebenfalls in NH_3/Na^+ erhaltenen Hfs-Konstanten des Pentacen-Anions mit den in DMF/TPA^+ gefundenen Werten[9] bestätigt diese Erfahrung. Wie bereits CARRINGTON et al.[10] am Beispiel des WURSTERS Blau Perchlorat gezeigt haben und wie durch eigene Untersuchungen wiederholt festgestellt wurde, ist eine Fehlinterpretation eines nicht vollständig aufgelösten Spektrums leicht möglich, wenn die am weitesten außen liegenden Linien nicht deutlich aus dem Rauschen hervortreten. Die Randlinien des Chrysen-Anions gehen jedoch bei BRUNNER und DÖRR im Rauschen unter.

I. Experimentelles

Das einfach negative Chrysen-Ion wurde auf elektrochemischem Wege[11] erzeugt. Im Gegensatz zu der konventionellen chemischen Methode der Reduktion mit Alkalimetallen kann die elektrolytische Radikalerzeugung in Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante (DK) ausgeführt werden[12]. Eine hohe DK begünstigt die stabile Solvatation der Ionen und behindert damit die Paarbildung zwischen Radikal-Ionen und Gegenionen. Mit Hilfe der elektrolytischen Radikalerzeugung läßt sich somit die Spindichteverteilung in den stabil solvatisierten Ionen ermitteln, die bei den unsubstituierten Kohlenwasserstoffen nicht meßbar von der der freien Ionen abweicht[15]. Mit den auf diesem Wege gewonnenen Ergebnissen lassen sich dann einwandfrei die verschiedenen quantenmechanischen Näherungsansätze prüfen. Unter diesem Gesichtspunkt hat MÖBIUS[9] bereits eine Reihe elektrochemisch erzeugter aromatischer Radikal-Ionen mit der EPR untersucht.

Für die EPR-Untersuchung des Chrysen-Anions bot sich zunächst eine Elektrolysezelle der gleichen Bauart an, wie sie MÖBIUS verwendet hat. Die Radikal-Ionen werden hierbei an einer Quecksilber-Mikroelektrode innerhalb des Resonators erzeugt. Es stellte sich jedoch heraus, daß bei dieser Anordnung die über den Probenbereich gemittelte Radikalkonzentration im Resonator zu gering war, weil die für die Analyse des Chrysen-Spektrums benötigten Randlinien nicht aus dem Rauschen hervorgehoben werden konnten. Versuche zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch Erhöhung der Chrysen-Einwaagekonzentration, der Mikrowellenleistung oder der Modulationsamplitude blieben ergebnislos, da hierbei die Auflösung nicht nur in der Spektrummitte, sondern auch am Rand des Spektrums verlorenging. Deshalb wurden die Radikale an einer großflächigen, schnell rotierenden Elektrode außerhalb des Resonators erzeugt und anschließend durch die Meßzelle (Durchflußküvette) gepumpt. Hierfür diente eine spezielle Bauart der von KASTENING[16] beschriebenen „externen" Elektrolysezelle. Mit dieser Zelle wurde gegenüber der internen Elektrolysezelle eine Intensitätssteigerung von etwa 6:1 erzielt, die zu einem Signal-Rausch-Verhältnis der

[3] EPR-Spektren des einfach positiven Chrysen-Ions wurden von ROONEY und PINK [4a] und von LEWIS und SINGER [4b] beobachtet. In beiden Fällen reichte jedoch die Auflösung zur Bestimmung von Aufspaltungskonstanten nicht aus.

[4a] J. J. ROONEY u. R. C. PINK, Proc. Chem. Soc. London **1961**, 142.

[4b] J. C. LEWIS u. L. S. SINGER, J. Chem. Phys. **43**, 2712 [1965].

[5] R. C. PASTOR u. J. TURKEVICH, J. Chem. Phys. **23**, 1731 [1955].

[6] E. BRUNNER u. F. DÖRR, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 468 [1964].

[7] J. R. BOLTON u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **40**, 3307 [1964].

[8] T. KITAGAWA, T. LAYLOFF u. R. N. ADAMS, Anal. Chem. **36**, 925 [1964].

[9] K. MÖBIUS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1093 [1965].

[10] J. R. BOLTON, A. CARRINGTON u. J. DOS SANTOS-VEIGA, Mol. Phys. **5**, 615 [1962].

[11] D. H. GESKE u. A. H. MAKI, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2671 [1960].

[12] Das in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel Dimethylformamid hat eine Dielektr.-Konst. von 38 [13], während die DK-Werte der für die chemische Reduktion gebräuchlichen Lösungsmittel (z. B. Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran) etwa 6 betragen [14].

[13] G. R. LEADER u. J. F. GORMLEY, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5732 [1951].

[14] J. L. DOWN u. J. LEWIS, J. Chem. Soc. London **1959**, 3767.

[15] A. H. REDDOCH, J. Chem. Phys. **41**, 444 [1964].

[16] B. KASTENING, Electrochim. Acta **9**, 241 [1964].

äußersten Hfs-Komponente des Chrysen-Spektrums von etwa 4:1 führte.

Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Dimethylformamid, als Leitsalz Tetrapropylammoniumperchlorat verwendet. Die Elektrolytlösung wurde vor Beginn der Messung etwa eine Stunde lang mit nachgereinigtem Stickstoff geperlt[17], um den gelösten Sauerstoff zu entfernen, der eine zusätzliche Linienverbreiterung bewirkt[18]. Die Einwaagekonzentration des Chrysens lag bei $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter. Die Temperatur der Elektrolytlösung betrug bei allen EPR-Messungen etwa 30 °C.

Für die EPR-Messungen stand ein hochauflösendes AEG-Spektrometer vom Typ 12 X mit 125-kHz-Feldmodulation zur Verfügung[19].

Die Feldmessungen wurden mit einem Protonenresonanz-Magnetfeldmesser der Firma AEG ausgeführt[20]. Der Absolutfehler der Feldmessungen lag bei ± 6 mOe. Die Klystronfrequenz wurde durch Schwebungsvergleich mit einer bekannten Oberwelle eines Transferoszillators (Beckman Modell 7580 H) gemessen und die Grundfrequenz mit einem Beckman-Zähler (7370) ausgezählt. Der Schwebungsabgleich war auf $2 \cdot 10^{-6}$ genau reproduzierbar.

II. Analyse des Chrysen-Spektrums

Chrysen enthält sechs Gruppen von paarweise äquivalenten Protonen (Abb. 1). Für den Fall des starken Feldes, der hier wegen $|a_r| < 10$ Oe und $H \approx 3300$ Oe sehr gut angenähert ist[21], tritt Resonanz bei folgenden Werten des äußeren Magnetfeldes auf[23]:

$$H_a^{\mathrm{res}}(m_{I\alpha}, \ldots, m_{I\mu}) = H_0 - \sum_r a_r m_{Ir}, \qquad m_{Ir} = -1, 0, +1. \tag{1}$$

Die Größen a_r ($r = \alpha, \beta, \ldots, \mu$) bezeichnen die sechs Hfs-Aufspaltungskonstanten, die m_{Ir} bedeuten die magnetischen Kernspin-Quantenzahlen einer Gruppe äquivalenter Protonen. Aus dem Schwerpunkt des Spektrums $H_0 = h\nu/g\,\mu_B$ läßt sich der g-Faktor des Radikals bestimmen.

Ein experimentelles Spektrum mit maximaler Auflösung ist in Abb. 2 a wiedergegeben. Wegen der Mittelpunktssymmetrie des Spektrums ist nur das Halbspektrum dargestellt. Das Spektrum konnte in insgesamt 89 Komponenten aufgelöst werden; die kleinste erreichbare Linienbreite betrug etwa 100 mOe.

In Abb. 3 ist der Rand des Chrysen-Spektrums hervorgehoben worden. Der deutlich erkennbare Abbruch des Spektrums ermöglichte die genaue Ermittlung der Gesamtbreite B:

$$B = (21{,}30 \pm 0{,}04)\ \mathrm{Oe}. \tag{2}$$

Die Stabilität des Radikals war bei sorgfältiger Probenvorbereitung so groß, daß die Amplitudenunterschiede einander entsprechender Linien auf den beiden Flanken des Spektrums unter 10% blieben.

Zur Bestimmung des g-Faktors wurden beim Resonanzdurchgang der zentralen Hfs-Linie gleichzeitig die Mikrowellenfrequenz ν und die Protonenfrequenz ν_p gemessen. Zwischen dem Frequenzverhältnis ν/ν_p und dem g-Faktor besteht der Zusammenhang[24]

$$g = C \cdot \nu/\nu_p, \tag{3}$$

mit

$$C = 3{,}04200 \cdot 10^{-3} \pm 5\ \mathrm{ppm}. \tag{4}$$

Der Konversionsfaktor

$$C = \gamma_p \hbar/\mu_B = 2\,\nu_p/\nu_c$$

(γ_p = gyromagnetisches Verhältnis des Protons, ν_c = Zyklotronfrequenz langsamer Elektronen im gleichen Feld) wurde der Arbeit von Liebes und Franken[25] entnommen.

Die Messungen für das Chrysen-Anion ergaben:

$$\nu/\nu_p = 0{,}658345 \cdot 10^3 \pm 3\ \mathrm{ppm} \tag{5}$$

und somit

$$g = 2{,}002685 \quad \pm 3\ \mathrm{ppm} \tag{6}$$

ohne Berücksichtigung des Fehlers der Konstante C.

Um folgende systematische Fehler wurde der g-Faktor bereits korrigiert: Feldabweichung zwischen EPR-Probe und NMR-Feldmeßsonde[26], Linienver-

[17] K. Möbius, Z. Angew. Phys. **17**, 534 [1964].
[18] K. H. Hausser, Z. Elektrochem. **65**, 636 [1961].
[19] F. Schneider, W. Heinze u. W. Sudars, AEG-Mitt. **55**, 232 [1965].
[20] H. Winterhoff u. F. Schneider, Trans. Roy. Inst. Technol. Stockholm 166 [1965].
[21] Effekte zweiter Ordnung in a_r/H führen zu Zusatzaufspaltungen in der Größenordnung von 10 mOe, die nicht mehr auflösbar sind. Der Abstand der Schwerpunkte zweier Hfs-Komponenten bleibt unverändert[22].
[22] D. Kivelson, J. Chem. Phys. **33**, 1094 [1960].
[23] B. Bleaney u. K. W. H. Stevens, Rep. Prog. Phys. **16**, 108 [1953].
[24] R. Honerjäger u. E. Klein, Z. Physik **169**, 32 [1962].
[25] S. Liebes, jr. u. P. Franken, Phys. Rev. **116**, 633 [1959].
[26] Die verwendete NMR-Feldmeßsonde hatte die Form eines flachen Zylinders mit 10 mm Innendurchmesser und 2 mm Höhe, gefüllt mit einer 0,1-molaren $CuSO_4$-Glycerin-Lösung; das EPR-Probengefäß war eine lange Küvette mit den inneren Querschnittsmaßen 0,4 × 8 mm.

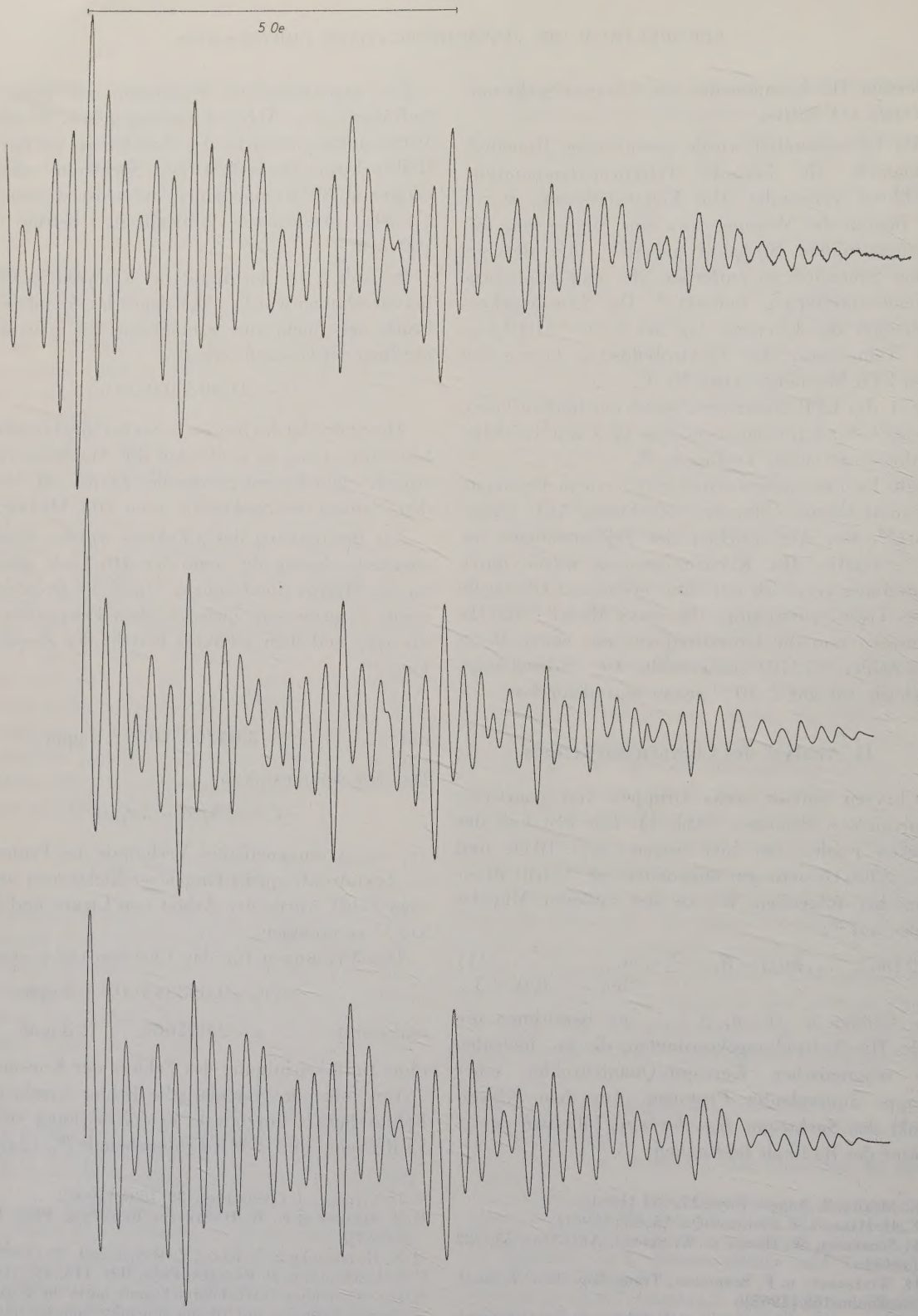

Abb. 2. (a) : experimentelles Halbspektrum des einfach negativen Chrysen-Ions, (b) : simuliertes Spektrum aus Näherungswerten für die sechs Aufspaltungskonstanten, (c) : simuliertes Spektrum aus verbesserten Aufspaltungskonstanten, die mit Hilfe des automatischen Anpassungsverfahrens gewonnen wurden.

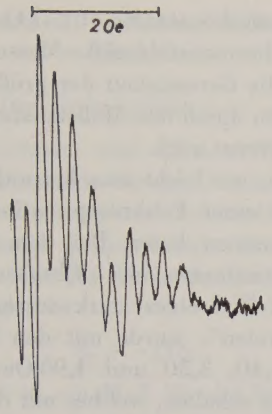

Abb. 3. Randlinien des Chrysen-Sepktrums.

schiebungen durch Effekte 2. Ordnung [22] in a_r.

Zur Interpretation der Verschiebung

$$\Delta g^{\text{exp}} = (36{,}6 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-5} \qquad (7)$$

zwischen dem gemessenen g-Faktor (6) und dem g-Faktor des freien Elektrons [27] $g_0 = 2{,}002319$ läßt sich die Theorie von STONE [28] heranziehen, die für aromatische Kohlenwasserstoffe einen linearen Zusammenhang

$$\Delta g^{\text{theor}} = a\, m_0 + b \qquad (8)$$

zwischen Δg und dem HÜCKELschen Energiekoeffizienten m_0 für das ungepaarte Elektron fordert. Für planare Radikal-Ionen alternierender Kohlenwasserstoffe ist (8) mit den empirischen Konstanten $b = (29{,}8 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-5}$ und $a = (-20{,}3 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-5}$ [9] sehr gut erfüllt. Mit diesen Konstanten folgt für das einfach negative Chrysen-Ion mit $m_0 = -0{,}520$ [2]:

$$\Delta g^{\text{theor}} = (40{,}3 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-5}. \qquad (9)$$

Dieser Wert stimmt recht gut mit dem gemessenen Wert (7) überein. Die verbleibende Abweichung zwischen Δg^{theor} und Δg^{exp} deutet darauf hin, daß die vier Phenylringe des Chrysen-Moleküls nicht völlig eben angeordnet sind, was auch durch röntgenologische Messungen [29] bestätigt wird. Diese Deformation des Chrysen-Moleküls läßt sich durch sterische Behinderung der Wasserstoffatome in den Positionen α und μ erklären.

Beim Chrysen-Anion entfallen im Mittel etwa 8 Einzelkomponenten auf eine beobachtete Linie, so daß eine Strichrekonstruktion für den größten Teil des Spektrums entfiel. Sie war nur auf den äußersten Rand des Spektrums anwendbar, wo die Überlappung am geringsten ist. Dennoch ließen sich durch sukzessive Strichanalyse vom Spektrumrand her alle Aufspaltungskonstanten näherungsweise ermitteln. Eine weitere Verbesserung dieser Näherungswerte wurde durch Simulierung von Überlagerungseffekten erreicht (Abb. 2 b und 2 c).

Die deutliche Verbesserung von Abb. 2 c gegenüber Abb. 2 b wurde mit Hilfe eines automatischen Anpassungsverfahrens [30] erreicht. Die Aufspaltungskonstanten und die Linienbreite werden bei diesem Verfahren schrittweise so variiert, daß die mittlere quadratische Abweichung

$$\sum_i (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{theor}})^2 / n^2$$

zwischen dem experimentellen Spektrum $y_i^{\text{exp}}(H_i)$ und dem aus differenzierten LORENTZ-Kurven berechneten Spektrum $y_i^{\text{theor}}(H_i)$ einem Minimum zustrebt (Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Aus Konvergenz- und Eindeutigkeitsgründen müssen die Ausgangswerte für die Aufspaltungskonstanten bereits auf etwa $\pm 0{,}5\, \Delta H$ genau vorgegeben sein [31].

Für die Anwendung des automatischen Anpassungsverfahrens auf das Chrysen-Spektrum wurde ein an die Spektrummitte angrenzendes 2,5 Oe breites Intervall gewählt. Das experimentelle Spektrum in diesem Intervall wurde durch annähernd 200 Punkte erfaßt, so daß 12 Punkte auf eine Linienbreite entfielen. Als Ausgangswerte für die Iteration dienten die aus dem Spektrumrand ermittelten Aufspaltungskonstanten und eine Linienbreite $\Delta H = 0{,}11$ Oe.

Das Verfahren konvergierte bereits nach zwei Iterationsschritten. Für die Aufspaltungskonstanten ergaben sich folgende endgültige Werte:

$$\begin{aligned} |a_1| &= (0{,}278 \pm 0{,}006)\,\text{Oe} \\ |a_2| &= (0{,}509 \pm 0{,}006)\,\text{Oe} \\ |a_3| &= (1{,}388 \pm 0{,}007)\,\text{Oe} \\ |a_4| &= (1{,}447 \pm 0{,}007)\,\text{Oe} \\ |a_5| &= (2{,}117 \pm 0{,}008)\,\text{Oe} \\ |a_6| &= (4{,}91 \pm 0{,}01)\,\text{Oe} \end{aligned} \qquad (10)$$

Die Linienbreite blieb unverändert. Vorzeichen und Zuordnung der Aufspaltungskonstanten werden unter IV diskutiert.

[27] D. T. WILKINSON u. H. R. CRANE, Phys. Rev. **130**, 852 [1963].
[28] A. J. STONE, Mol. Phys. **6**, 509 [1963].
[29] J. IBALL u. S. G. G. MCDONALD, Z. Krist. **114**, 439 [1960].
[30] Dieses Verfahren wurde in FORTRAN programmiert und ebenso wie die Spektrenrekonstruktionen aus differenzierten LORENTZ-Linien auf der IBM 7040 im AEG-Forschungsinstitut Frankfurt ausgeführt.
[31] G. SCHÖRNIG u. M. PLATO, in Vorbereitung.

Die angegebenen Fehler der Aufspaltungskonstanten (10) setzen sich aus dem Fehler einer Resonanzfeldstärke-Messung [32]

$$\delta H = 0{,}56\, \Delta H \cdot \delta A/A$$

infolge eines mittleren relativen Amplitudenfehlers $\delta A/A$ und dem Fehler $a_r \cdot \Delta B/B$ infolge Verwendung der Spektrumbreite B als Feldmaßstab zusammen:

$$\Delta a_r = \pm \sqrt{(a_r \cdot \Delta B/B)^2 + (0{,}56\, \Delta H \cdot \delta A/A)^2}\,. \qquad (11)$$

Der Amplitudenfehler $\delta A/A$ ist im wesentlichen durch die mittlere relative Abweichung $\overline{\Delta y/y}$ zwischen dem simulierten und dem experimentellen Spektrum im Anpassungsbereich ($H_{\text{Mitte}} \leqq H \leqq H_{\text{Mitte}} + 2{,}5$ Oe) gegeben. Diese Abweichung beträgt etwa 10%. Apparativ bedingte Amplitudenschwankungen sind dagegen zu vernachlässigen. Die Abschätzung der einzelnen Fehler ergibt, daß der Fehler der kleinen Aufspaltungskonstanten ($\lesssim 1$ Oe) durch den Fehler der Resonanzfeldstärke-Messung bestimmt ist, während die Genauigkeit der größeren Aufspaltungskonstanten durch den Maßstabsfehler von 0,2% [vgl. (2)] begrenzt wird.

Abb. 4 zeigt, wie leicht man bei nichtregistrierten Randlinien zu einer Fehlinterpretation eines EPR-Spektrums kommen kann. Bei dem Versuch, die Aufspaltungskonstanten des Chrysen-Anions aus dem mittleren Teil eines stark verrauschten Spektrums zu „erraten", wurde mit den Werten 0,26, 0,48, 1,40, 1,40, 3,50 und 4,90 Oe ein theoretisches Spektrum erhalten, welches mit dem registrierten Teil des experimentellen Spektrums recht gut übereinstimmte. Aus diesen Aufspaltungskonstanten errechnet sich eine Spektrumbreite von 23,88 Oe, die jedoch in signifikanter Weise von dem experimentellen Wert (2) von 21,30 Oe abweicht.

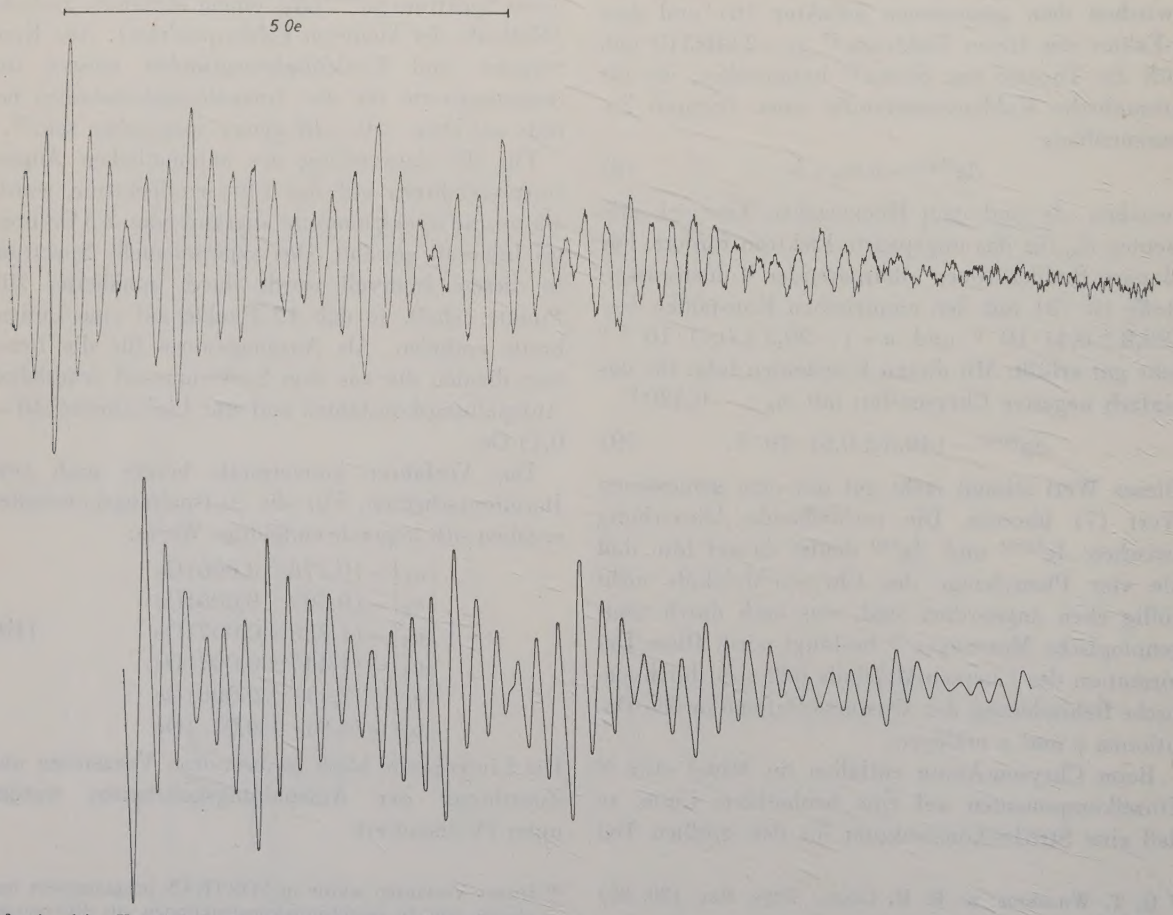

Abb. 4. (a): Eperimentelles Spektrum mit verrauschten Randlinien, (b): aus „erratenen" Aufspaltungskonstanten simuliertes Spektrum.

[32] Die Steigung im Nulldurchgang einer differenzierten LORENTZ-Linie beträgt (16/9) $A/\Delta H = (1/0{,}56)\ A/\Delta H$.

III. Vergleich mit bestehenden Molekülbahn-Theorien

1. Die Verknüpfung $a_r = -Q\varrho_r$

Nach McConnell und Chesnut [33] ist die Hfs-Aufspaltungskonstante für ein Proton eines gelösten aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikals in erster Näherung direkt proportional zur π-Elektronen-Spindichte am Ort des Kohlenstoffatoms, an das das Proton gebunden ist:

$$a_r = -Q\varrho_r . \tag{12}$$

Der Faktor Q ist ein Maß für die Spinpolarisation der CH-σ-Bindung durch ein ungepaartes π-Elektron in der $2p_z$-Kohlenstoff-Atombahn. Theoretische Berechnungen des Q-Faktors für ein CH-Fragment führen auf Werte zwischen 28 [34] und 23,6 Oe [35].

Die π-Elektronen-Spindichte ϱ_r ist durch die Differenz aus der Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aller π-Elektronen mit α-Spin ($\uparrow$) und der Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aller π-Elektronen mit β-Spin ($\downarrow$) am r-ten C-Atom definiert, wobei die Richtung der α-Spins durch die Richtung der Gesamtspin-Polarisation festgelegt ist:

$$\varrho_r = \sum_j [n_j^\alpha (c_{jr}^\alpha)^2 - n_j^\beta (c_{jr}^\beta)^2]. \tag{13}$$

Die Größen c_{jr}^α bzw. c_{jr}^β bezeichnen die Atombahnkoeffizienten im LCAO-Ansatz [36] für die j-te Molekülbahn, die n_j^α bzw. n_j^β geben die Anzahl (0 oder 1) der Elektronen mit α- bzw. β-Spin in dieser Bahn an.

Im allgemeinen werden die C-Atome überwiegend in der Richtung des Gesamtspins polarisiert sein, so daß für die meisten Positionen innerhalb eines Radikals positive Spindichten zu erwarten sind. Grundsätzlich sind nach (13) jedoch auch negative Spindichten möglich.

Die Prüfung von (12) mit Aufspaltungskonstanten und Hückelschen Spindichten führt zur weitgehenden Bestätigung der McConnellschen Relation [37]. Unbefriedigend bleibt jedoch, daß besonders bei den Radikalionen der Q-Faktor den Spektren einzeln angepaßt werden muß, wobei sich Werte zwischen 22 und 30 Oe ergeben.

Nach dem „pairing theorem" der Hückelschen Theorie sind die Spindichten in den positiven und negativen Ionen von geradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoffen [38] gleich groß. Im allgemeinen sind jedoch die beobachteten Aufspaltungskonstanten in den negativen Ionen systematisch kleiner als in den entsprechenden positiven Ionen. Dabei machen sich diese Abweichungen am stärksten in den großen Aufspaltungskonstanten bemerkbar, so daß für das einzelne Ion auch noch positionsabhängige Ladungseffekte wirksam werden. Colpa und Bolton [39, 40] berücksichtigen dies durch eine Verknüpfungsgleichung der Form

$$a_r = -(Q + K\varepsilon_r)\varrho_r . \tag{14}$$

Die Überschußladungsdichte ε_r am r-ten C-Atom berechnet sich aus der Gesamtaufenthaltswahrscheinlichkeit aller π-Elektronen gemäß:

$$\varepsilon_r = 1 - \sum_j [n_j^\alpha (c_{jr}^\alpha)^2 + n_j^\beta (c_{jr}^\beta)^2]. \tag{15}$$

Für Radikalionen führt die Beziehung (14) mit empirisch ermittelten Werten für die Konstanten Q und K zu einer wesentlich besseren Korrelation zwischen experimentellen Aufspaltungskonstanten und theoretischen Spindichten als die einfache Beziehung (12) [9].

Ein Alternativausdruck zu (14), der die Abweichungen zwischen den Aufspaltungskonstanten der positiven und negativen Ionen ebenfalls zu erklären vermag, wurde von Giacometti, Nordio und Pavan [41] angegeben:

$$a_r = -(Q\varrho_r + D\varrho_r^{\mathrm{nn}}) \tag{16}$$

Die Größe ϱ_r^{nn} (nn = **n**earest **n**eighbour) ist durch die Summe der Spindichten in den Bindungen zwischen dem r-ten C-Atom und den benachbarten C-Atomen gegeben:

$$\varrho_r^{\mathrm{nn}} = \sum_s^{\mathrm{nn}} \varrho_{rs} . \tag{17}$$

[33] H. M. McConnell und D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. **28**, 107 [1958].
[34] H. S. Jarrett, J. Chem. Phys. **2**, 1289 [1956].
[35] H. Ben Jemia u. R. Lefebvre, J. Chim. Phys. **58**, 306 [1961].
[36] A. Streitwieser, jr., Molecular Orbital Theory, John Wiley u. Sons, Inc., New York 1961.
[37] E. de Boer u. S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4549 [1958].
[38] Alternierende Kohlenwasserstoffe enthalten zwei Gruppen von C-Atomen, indizierte (∗) und nichtindizierte (○), wobei jedes C-Atom der einen Gruppe nur Nachbarn der anderen Gruppe hat. In den geradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoffen, zu denen auch Chrysen gehört, ist insbesondere die Zahl der indizierten Atome gleich der Zahl der nichtindizierten.
[39] J. P. Colpa u. J. R. Bolton, Mol. Phys. **6**, 273 [1963].
[40] J. R. Bolton, J. Chem. Phys. **43**, 309 [1965].
[41] G. Giacometti, C. L. Nordio u. M. V. Pavan, Theoret. Chim. Acta **1**, 404 [1963].

Die „Bindungsspindichte" ϱ_{rs} ist durch

$$\varrho_{rs} = \sum_j [n_j^\alpha (c_{jr}^\alpha c_{js}^\alpha) - n_j^\beta (c_{jr}^\beta c_{js}^\beta)] \qquad (18)$$

definiert, wobei r und s benachbarte Positionen im Molekül bezeichnen.

Empirische Werte für die Konstanten Q, K und D sind in Tab. 1 für die hier verwendeten Molekülbahn-Theorien zusammengestellt.

	Hückel	McLachlan	Amos-Snyder
Ladungseffekt	$Q = 31{,}7$ [9] $K = 18$	$Q = 24{,}4$ [9] $K = 17$	$Q = 27$ [42] $K = 13$
Überlappungseffekt	$Q = 31{,}5$ [41] $D = 7$	$Q = 23{,}9$ $D = 1{,}3$	$Q = 27$ [42] $D = 6{,}3$

Tab. 1. Empirische Werte der Konstanten Q, K und D in Oe für die in dieser Arbeit verwendeten Molekülbahn-Theorien.

Es liegt nahe, die Korrekturen (14) und (16) additiv zusammenzufassen und die Konstanten Q, K und D mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate neu zu ermitteln. Dies wurde für einige Molekülbahn-Theorien durchgeführt. Eine sinnvolle Lösung ergab sich jedoch nur für die Hückelsche Theorie:

$$Q = 31{,}6 \text{ Oe}, \quad K = 10 \text{ Oe}, \quad D = 2 \text{ Oe}. \qquad (19)$$

Durch diese Werte verringert sich die mittlere quadratische Abweichung zwischen insgesamt 35 experimentellen und theoretischen (Hückelschen) Aufspaltungskonstanten von 11 aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikalen [9] von $\pm 0{,}44$ auf $\pm 0{,}38$ Oe.

2. *Berechnung der Spindichten*

Zur Berechnung der Spindichten ϱ_r, Überschußladungen ε_r und Bindungsspindichten ϱ_{rs} nach (13), (15) und (18) werden drei Molekülbahn(MO)-Verfahren herangezogen: das Hückelsche MO-Verfahren (HMO-Verfahren [36]), das Self-Consistent-Field-Näherungsverfahren von McLachlan (SCFML-Verfahren [43]) und das erst kürzlich von Amos und Snyder angegebene SCF-Verfahren zur Berechnung von Spindichten aus Unrestricted-Hartree-Fock-(UHF)-Wellenfunktionen mit Annihilierung des Spin-Quartett-Zustandes (SCFAS-Verfahren [44]).

Gemeinsamer Ausgangspunkt aller drei Verfahren ist der LCAO-Ansatz für die π-Elektronen-Bahnen [36], wobei von der Zero-Differential-Overlap-(ZDO)-approximation [36] Gebrauch gemacht wird. Der Unterschied zwischen den Verfahren liegt im Grad der Berücksichtigung der π-Elektronen-Wechselwirkung.

Im HMO-Verfahren wird die π-Elektronen-Wechselwirkung nur implizit durch die Annahme effektiver Werte für die als konstant vorausgesetzten Coulomb-Integrale α und Bindungsintegrale β erfaßt. Da somit auch jede Unterscheidung zwischen Elektronen unterschiedlicher Spinrichtung entfällt ($c_{jr}^\alpha = c_{jr}^\beta$ für ein Elektronenpaar), sind die gesuchten Größen durch den Atombahnkoeffizienten c_{or} (o = odd) für das ungepaarte Elektron am r-ten C-Atom vollständig bestimmt. So gilt z. B. für die Spindichte:

$$\varrho_r^{\text{HÜC}} = (c_{or}^{\text{HÜC}})^2 . \qquad (20)$$

Das SCFML-Verfahren berücksichtigt dagegen die Austauschwechselwirkung der π-Elektronen näherungsweise explizit. Die Austauschwechselwirkung spielt gerade bei Radikalen eine bedeutende Rolle, da sie in diesem Fall zu einer unsymmetrischen Wirkung des ungepaarten (α-)Elektrons auf die übrigen π-Elektronen führt. Die β-Elektronen werden dabei im räumlichen Mittel stärker abgestoßen als die α-Elektronen. Dieser Effekt läßt sich nach McLachlan im Rahmen der MO-Auffassung in guter Näherung durch eine positions-abhängige Korrektur

$$\Delta\alpha_r = 2\lambda \varrho_r^{\text{HÜC}} \beta \quad (\beta < 0) \qquad (21)$$

der Coulomb-Integrale für die α-Elektronen berücksichtigen, wobei der „SCF-Parameter" λ für aromatische Kohlenwasserstoffe den Wert 1,2 hat. Wegen (13) können nunmehr auch negative Spindichten auftreten, da die Gleichheit von c_{jr}^α und c_{jr}^β für ein Elektronenpaar aufgehoben ist. Negative Spindichten werden mit großer Wahrscheinlichkeit besonders dort auftreten, wo nach der HMO-Theorie verschwindend kleine Spindichten ($\varrho_r \lesssim 0{,}01$) vorausgesagt werden, weil die β-Spindichte in den benachbarten Positionen bevorzugt auf jene Stellen abgedrängt wird. Aus dem gleichen Grunde sind bei stark variierenden HMO-Spindichten zwischen benachbarten C-Atomen größere Abweichungen zwischen Hückelschen und experimentellen Aufspal-

[42] L. C. Snyder u. T. Amos, J. Chem. Phys. **42**, 3670 [1965].
[43] A. D. McLachlan, Mol. Phys. **3**, 233 [1960].
[44] T. Amos u. L. C. Snyder, J. Chem. Phys. **41**, 1773 [1964].

tungskonstanten zu erwarten. Dies wird auch durch die Erfahrung bestätigt. Die HMO-Theorie versagt z. B. bei den negativen Ionen von Pyren und Phenanthren[9], in denen Spindichteschwankungen von mehr als 50:1 zwischen benachbarten C-Atomen auftreten.

In dem SCFML-Verfahren wird nur ein einziger Iterationsschritt bei der SCF-Behandlung des bekannten UHF-Gleichungssystems für Moleküle[44] ausgeführt. Dagegen verlangt das SCFAS-Verfahren die exakte Lösung dieses Gleichungssystems. Die so erhaltenen Atombahnkoeffizienten werden dann zusätzlich in einem weiteren Schritt korrigiert, um die Anteile höherer Multiplett-Zustände in der Lösungsfunktion Ψ zu eliminieren. Die der UHF-Theorie zugrunde gelegte, in Form einer SLATER-Determinante aus Spinbahnen aufgebaute Gesamtwellenfunktion Ψ beschreibt im allgemeinen keinen reinen Spinzustand. Sie enthält vielmehr für Dublett-Radikale ($S=1/2$) mit N π-Elektronen höhere Spin-Multiplett-Zustände $\Psi_{1/2+m}$ in der Form[44]:

$$\Psi = \sum_{m=0}^{(N-1)/2} C_{1/2+m}\, \Psi_{1/2+m} \,. \qquad (22)$$

Der für die EPR allein interessierende Zustand wird durch $\Psi_{1/2}$ beschrieben. Nur bei expliziter Vernachlässigung der π-Elektronen-Wechselwirkungen verschwinden alle $C_{1/2+m}$ für $m \geqq 1$. Somit gilt $\Psi = \Psi_{1/2}$ lediglich für die HMO-Theorie. AMOS und SNYDER wenden auf Ψ den „Annihilator"

$$\hat{a}_{3/2} = \hat{S}^2 - (S+1)(S+2) \qquad (23)$$

an, wodurch wenigstens der zu $S=1/2$ nächst höhere Zustand (Quartett-Zustand mit $S=3/2$) beseitigt wird. Der Erwartungswert von S^2 wird hierdurch z. B. für das Phenanthren-Anion von 0,822 auf 0,754 (Sollwert $S(S+1)=0{,}750$) abgesenkt[42]. Das UHF-SCF-Gleichungssystem wurde in dieser Arbeit numerisch iterativ gelöst. Als Ausgangswerte für die Koeffizienten c_{jr}^{α} und c_{jr}^{β} dienten HMO-Werte. Für das „core"-Bindungsintegral β_0 und für die Wechselwirkungsintegrale γ_{rs} wurden halbempirische Werte verwendet[45]: $\beta_0 = -2{,}39$ eV, die γ_{rs}-Werte sind in Abb. 5 in Form einer (symmetrischen) Matrix zusammengestellt.

Die in dieser Arbeit festgesetzte Fehlerschranke für die Spindichten, die die Anzahl der SCF-Iterationen bestimmt, betrug $\pm 0{,}001$. Die berechneten Spindichten und Bindungsspindichten erhalten die Bezeichnung ϱ_r^{sd} (sd = single determinant) bzw. ϱ_{rs}^{sd}, da sie aus einer einzigen SLATER-Determinante für Ψ hervorgehen. Die Anwendung des Annihila-

$-(\gamma_{rs}/\beta_0) =$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	4,41	3,05	2,28	1,60	1,23	1,19	0,94	0,82	0,69	0,66	0,71	0,86	0,94	1,19	1,42	2,05	2,28	3,05	1
		4,41	3,05	2,28	1,60	1,42	1,07	0,94	0,77	0,71	0,77	0,94	0,99	1,23	1,60	2,28	2,05	2,28	2
			4,41	3,05	2,28	2,05	1,42	1,19	0,94	0,86	0,94	1,19	1,23	1,60	2,28	3,05	2,28	2,05	3
				4,41	3,05	2,28	1,60	1,42	1,07	0,94	0,99	1,23	1,19	1,42	2,05	2,28	1,60	1,42	4
					4,41	3,05	2,28	2,05	1,42	1,19	1,23	1,60	1,42	1,60	2,28	2,05	1,42	1,19	5
						4,41	3,05	2,28	1,60	1,42	1,60	2,28	2,05	2,28	3,05	2,28	1,60	1,23	6
							4,41	3,05	2,28	2,05	2,28	3,05	2,28	2,05	2,28	1,60	1,23	0,99	7
								4,41	3,05	2,28	2,05	2,28	1,60	1,42	1,60	1,23	0,99	0,83	8
									4,41	3,05	2,28	2,05	1,42	1,19	1,23	0,99	0,83	0,71	9
										4,41	3,05	2,28	1,60	1,23	1,19	0,94	0,82	0,69	10
											4,41	3,05	2,28	1,60	1,42	1,07	0,94	0,77	11
												4,41	3,05	2,28	2,05	1,42	1,19	0,94	12
													4,41	3,05	2,28	1,60	1,42	1,07	13
														4,41	3,05	2,28	2,05	1,42	14
															4,41	3,05	2,28	1,60	15
																4,41	3,05	2,28	16
																	4,41	3,05	17
																		4,41	18

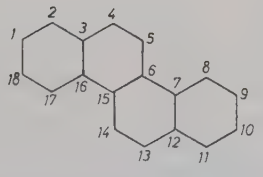

Abb. 5. Matrix der Wechselwirkungsintegrale γ_{rs} (in Einheiten von $\beta_0 = -2{,}39$ eV) für das Chrysen-Molekül.

[45] R. PARISER u. R. G. PARR, J. Chem. Phys. **21**, 767 [1953].

	Hückel			McLachlan			Amos-Snyder				
Pos.	ϱ_r	ϱ_r^{nn}	ε_r	ϱ_r	ϱ_r^{nn}	ε_r	ϱ_r^{sd}	ϱ_r^{aa}	$\varrho_r^{(nn)sd}$	$(\varrho_r^{nn})^{aa}$	ε_r
α	0,055	−0,029	−0,055	0,028	−0,027	−0,081	−0,015	0,034	−0,019	−0,024	−0,033
β	0,149	−0,078	−0,149	0,196	−0,075	−0,101	0,254	0,199	−0,107	−0,093	−0,187
γ	0,087	−0,045	−0,087	0,120	−0,044	−0,055	0,146	0,095	−0,045	−0,038	−0,095
δ	0,014	−0,007	−0,014	−0,011	−0,006	−0,040	−0,042	−0,008	+0,001	−0,004	−0,045
ε	0,054	−0,028	−0,054	0,062	−0,028	−0,047	0,080	0,053	−0,030	−0,027	−0,096
μ	0,058	−0,030	−0,058	0,059	−0,030	−0,057	0,034	0,043	−0,018	−0,019	−0,048

Tab. 2. Theoretische Spindichten, Summen von Bindungsspindichten und Überschußladungsdichten im einfach negativen Chrysen-Ion.

tors (23) auf Ψ führt zu veränderten Spindichten ϱ_r^{aa} bzw. ϱ_{rs}^{aa} (aa = after annihilation). Die Überschußladungsdichten wurden durch die Annihilierung nicht wesentlich verändert, so daß $\varepsilon_r^{sd} = \varepsilon_r^{aa} = \varepsilon_r$ gesetzt werden kann.

Die für die Bestimmung der Atombahnkoeffizienten c_{jr}^{α} und c_{jr}^{β} erforderlichen Matrixdiagonalisierungen wurden nach dem Jacobischen Rotationsverfahren[46] mit Hilfe des elektronischen Rechners IBM 7040 ausgeführt. Für das SCFAS-Verfahren waren bis zu der oben angegebenen Genauigkeit in ϱ_r 14 Iterationen (28 Matrixdiagonalisierungen) erforderlich. Sämtliche Rechenergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

IV. Ergebnisse und Diskussion

Die aus den Daten der Tab. 1 und Tab. 2 nach (14) und (16) berechneten theoretischen Aufspaltungskonstanten sind in Tab. 3 aufgeführt. Diese Tabelle enthält außerdem die experimentell gefundenen Aufspaltungskonstanten (10), die über die Ergebnisse der SCFML- und SCFAS-Theorien den sechs verschiedenen Positionen im Chrysen-Molekül zugeordnet wurden. Lediglich die Aufspaltungskonstanten a_ε und a_μ können wegen $a_\varepsilon \approx a_\mu$ vertauscht werden, was jedoch für die Prüfung der Güte der einzelnen Theorien unkritisch ist. Eine Zuordnung auf der Grundlage der HMO-Theorie wäre dagegen wegen $a_\alpha^{HÜC} \approx a_\varepsilon^{HÜC} \approx a_\mu^{HÜC}$ mit größerer Unsicherheit verbunden.

Die Güte der verschiedenen MO-Verfahren ist hauptsächlich an der Position α zu prüfen, wo die vorausgesagten Aufspaltungskonstanten bis zu 300% differieren. Offensichtlich bieten die SCF-Verfahren in dieser Position wesentlich bessere Ergebnisse als das HMO-Verfahren. Auch die übrigen Positionen werden im Mittel von den SCF-Verfahren besser erfaßt. Dabei müssen im SCFAS-Verfahren die Spindichten herangezogen werden, die sich nach Annihilierung des Spin-Quartett-Zustandes ergeben. Durch die Annihilierung ändern sich die SCFAS-Spindichten bis zu 100% und nähern sich hierdurch den SCFML-Werten. Es überrascht, daß das SCFML-Verfahren ohne eine Annihilierung höherer Multiplett-Zustände auskommt. Offenbar wird dieser Fehler im SCFML-Verfahren gerade durch den Fehler kompensiert, der durch die unvollständige iterative Behandlung des UHF-Gleichungssystems entsteht.

Pos.	Hückel		McLachlan		Amos-Snyder				Experiment
	CB	GNP	CB	GNP	CB sd	GNP sd	CB aa	GNP aa	
α	−1,68	−1,53	−0,65	−0,63	+0,40	+0,53	−0,91	−0,77	−0,509
β	−4,31	−4,16	−4,45	−4,59	−6,25	−6,19	−4,90	−4,78	−4,91
γ	−2,63	−2,43	−2,82	−2,81	−3,77	−3,66	−2,46	−2,34	−2,117
δ	−0,44	−0,39	+0,26	+0,26	+1,11	+1,12	+0,21	+0,24	+0,278
ε	−1,65	−1,51	−1,46	−1,45	−2,06	−1,97	−1,37	−1,26	−1,447
μ	−1,77	−1,62	−1,39	−1,37	−0,90	−0,81	−1,12	−1,03	−1,388

Tab. 3. Theoretische und experimentelle Aufspaltungskonstanten in Oe. CB: Colpa–Bolton-Näherung, Gl. (14); GNP: Giacometti–Nordio–Pavan-Näherung, Gl. (16).

[46] R. Zurmühl, Matrizen, Springer, Berlin 1961.

Legt man als Gütemaß die mittlere relative Abweichung

$$\overline{\Delta a/a} = \tfrac{1}{6} \sum_r \left| \left| a_r^{\text{theor}} \right| - \left| a_r^{\text{exp}} \right| \right| / \left| a_r^{\text{exp}} \right|$$

zugrunde, so erhält man:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta a/a}(\text{Hückel}) &= 50\%, \\ \overline{\Delta a/a}(\text{McLachlan}) &= 12\%, \\ \overline{\Delta a/a}(\text{Amos–Snyder}) &= 18\%. \end{aligned} \tag{24}$$

Zwischen den nach (14) (Ladungseffekt von Colpa–Bolton) bzw. (16) (Überlappungseffekt von Giacometti–Nordio–Pavan) berechneten Aufspaltungskonstanten ist kein wesentlicher Unterschied innerhalb einer MO-Theorie festzustellen.

Das Versagen der HMO-Theorie im Falle des Chrysen-Anions dürfte auf die relativ starke Variation der Spin- und Überschußladungsdichten zwischen den Positionen γ und δ ($\varrho_\gamma : \varrho_\delta \approx 10 : 1$) zurückzuführen sein, die zu verstärkten lokalen Elektronenwechselwirkungseffekten führt (vgl. III, 2). Dies wird durch die Voraussage einer negativen Spindichte durch die SCF-Verfahren in der Position δ bestätigt. In diesem Fall ist auch der Möglichkeit einer Überbewertung dieser Effekte durch die SCF-Verfahren vorgebeugt, die in Radikalen mit relativ gleichförmiger Spindichteverteilung häufig zu einem Versagen dieser Theorien führt.

Wegen der besonderen Leistungsfähigkeit des SCFML-Verfahrens erscheint es gerechtfertigt, die Vorzeichen der experimentellen Aufspaltungskonstanten in Übereinstimmung mit diesem Verfahren anzugeben.

Die relativ starke Diskrepanz zwischen a_γ^{McL} und a^{exp} dürfte durch den Näherungscharakter des SCFML-Verfahrens und nicht durch strukturelle Anomalien im Chrysen-Anion bedingt sein. Dies wird durch die befriedigende Deutung von a_γ^{exp} über das SCFAS-Verfahren unterstützt. Weiterhin wird dies durch die erfolglosen Versuche bestätigt, die verbleibenden Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Kopplungskonstanten durch Berücksichtigung von Bindungslängen-Variationen zu deuten.

In diesem Zusammenhang sei auf die unvollkommene Kenntnis des Q-Faktors hingewiesen. Solange für den Q-Faktor keine verbesserte Theorie oder zuverlässige experimentelle Daten zur Verfügung stehen, erscheint es wenig aussichtsreich, eine wesentliche Verbesserung von theoretischen Aufspaltungskonstanten allein durch Berücksichtigung struktureller Feinheiten innerhalb des π-Systems erreichen zu wollen.

Herrn Professor Dr. R. Honerjäger danke ich für sein förderndes Interesse und für wertvolle Anregungen während der Durchführung der Arbeit. Herrn Dr. F. Schneider und Herrn Dr. K. Möbius bin ich für viele klärende Diskussionen zu Dank verpflichtet. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Schörnig vom AEG-Forschungsinstitut Frankfurt für die Programmierung der MO-Rechnungen. Frl. Hermann bin ich für die Unterstützung bei den Messungen dankbar.

Lebenslauf

Ich, Martin Plato, wurde am 16. März 1935 als Sohn des Pfarrers Ernst Plato und seiner Ehefrau Joan, geb. de Florin, in Berlin-Mitte geboren. Nach vierjährigem Volksschulbesuch in Berlin und in Joachimsthal (Uckermark) besuchte ich von 1946 bis 1948 ein Gymnasium (Midhurst Grammar School, Sussex) in England, dem Geburtsland meiner Mutter. Von 1948 bis 1950 besuchte ich die Max-Planck-Oberschule in Berlin-Mitte. Anschließend wechselte ich zur neusprachlichen Abteilung der Ranke-Oberschule (vormals Lessing-Oberschule) in Berlin-Wedding über, wo ich im Februar 1954 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1954 begann ich mein Physikstudium an der Freien Universität Berlin. Ein Fulbright-Stipendium ermöglichte es mir, in den beiden anschließenden Semestern an der Wesleyan University in Connecticut, U.S.A., zu studieren. Während meiner Diplomandenzeit am I. Physikalischen Institut der Freien Universität betreute ich vom Sommer-Semester 1959 bis zum Winter-Semester 1962 als Hilfsassistent Studenten im physikalischen Anfänger-Praktikum. Im Dezember 1962 legte ich die Diplomprüfung in Physik ab. Seit 1963 arbeite ich im AEG-Forschungsinstitut Reinickendorf, wo mir im Juli 1965 die Leitung eines Labors übertragen wurde. Seit 1964 bin ich Doktorand von Herrn Prof. Dr. R. Honerjäger (II. Physikalisches Institut der Freien Universität).

Während meines Studiums an der Freien Universität habe ich bei folgenden Professoren und Dozenten Vorlesungen und Übungen belegt:

I. Broser, Dinghas, Engel, Grotemeyer, Honerjäger, Jahr, Just, Lassen, Lautsch, Lichte, Ludwig, Niehrs, Ormanns, Ostmann, Pachale, Päsler, Ritter, Stein, Stöhr, Ueberreiter.